

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑪ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月1日

B 65 D 1/28

B 32 B 15/08

B 65 D 1/00

// B 29 C 51/14

6727-3E

F-2121-4F

B-6727-3E

7206-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 深絞り成形容器

⑮ 特 願 昭60-222743

⑯ 出 願 昭60(1985)10月8日

⑰ 発 明 者 藤 原 民 雄 東京都大田区久が原4-41-13  
⑰ 発 明 者 広 田 和 実 東京都渋谷区富ヶ谷2-39-1  
⑰ 発 明 者 松 林 宏 鎌倉市常盤937-104  
⑰ 発 明 者 葛 良 忠 彦 横浜市戸塚区犬山町61-4  
⑱ 出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁男

## 明 細 書

## 1. [ 発 明 の 名 称 ]

深絞り成形容器

## 2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

(1) 厚さ120μ以下の表面処理鋼箔の両面に、

接着力が800g/15mm巾以上で且つ弾性率が50乃至10000kg/cm<sup>2</sup>の接着剤の層を介してプラスチックフィルムを積層して成る積層材の深絞り成形で形成されていることを特徴とする深絞り成形容器。

(2) 接着剤がポリエステルウレタン接着剤又はポリエステルエポキシウレタン接着剤である特許請求の範囲第1項記載の容器。

## 3. [ 発 明 の 詳 細 な 説 明 ]

産業上の利用分野

本発明は、鋼箔とプラスチック材料との積層材から形成された深絞り成形容器に関し、特に耐食性と形態保持性と易廃棄性とに優れた深絞り成形容器に関する。

従来の技術及び問題点

従来、鋼板等の金属基質表面に熱可塑性ポリエステル等の樹脂フィルムを熱接着させた積層材を深絞り成形して容器とすることは例えば特公昭57-23584号公報にみられる通り公知に属する。

しかしながら、このような金属罐では焼却等による廃棄処理が困難なことから、所謂公害の問題があり、より廃棄処理の容易な包装材料として、金属箔と樹脂フィルムとから成る積層体が、密封容器や密封蓋との分野に広く使用されるに至っている。市販されている容器或いは蓋用の積層体は殆んど全て、アルミ箔を基体とするものであるが、アルミ箔は外観的特性や可撓性等には優れているとしても、その表面が有機樹脂で被覆されている状態においても、食塩等の塩類を比較的高濃度で含む内容物や有機酸類を含有する内容物により、孔食等の腐食や、被覆層の剝離等のトラブルを生じ、内容物の漏洩や保存性低下といった欠陥を生じる。

金属箔としては、鉄箔、銅箔、ブリキ箔等の鉄

又は鋼を基体とするものも知られているが、これらを食品類の包装材料として使用する場合には、未だ解決しなければならぬ多くの問題がある。即ち、鉄乃至鋼は非常に錆を発生し易い金属であり、包装体の製造工程や保存中に錆を発生してその外観的特性や商品価値を著しく減じ易い。また、鉄の溶出や錆の混入は、内容品の香味(フレーバー)保持性を著しく低下させる。

表面処理鋼箔等と樹脂フィルムとの積層体を、深絞り成形した容器では表面処理鋼箔等の容器内面側は樹脂フィルムで被覆された状態にはなつていても、内面側樹脂フィルム層と表面処理鋼箔との間に層々剥離が生じ、また成形後に剥離が生じていない場合にも、レトルト殺菌時或いはその後の保存中に剥離が生じ、この剥離部が所謂ブリスター(フクレ)となつて、この部分からの腐食進行や鉄溶出等が生じる。

#### 発明が解決しようとする問題点

従つて、本発明の目的は、表面処理鋼箔とプラスチックフィルムとの積層材を深絞り成形して成

品材でも、上述した可塑的流動傾向は同様であるが、表面処理鋼箔とプラスチックフィルムとでは、加工時における応力-変形の応答が異なるため、深絞り成形後に両者の界面に内部応力乃至歪が残留し、これが両者間の層間剥離を生ずる原因であると思われる。

本発明は、表面処理鋼箔とプラスチックフィルムとの間に介在させる接着剤として、接着力が $800\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾以上、特に $1000\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾以上で、弾性率(室温)が50乃至 $10000\text{ g}/\text{cm}$ 、特に $200$ 乃至 $9000\text{ g}/\text{cm}$ の接着剤を用いると、前述した深絞り成形後の層間剥離が有効に防止されたとの知見に基づくものである。尚、ここで記述している、接着力及び弾性率は、後述の方法で測定した値である。先ず、深絞り成形の際、容器側面となる部分では表面処理鋼箔表面の流動に追随してプラスチックフィルム層も流動する必要があるが、このためには用いる接着剤層は本発明で規定した $800\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾以上の接着力を表面処理鋼箔とプラスチックフィルム

る容器において、表面処理鋼箔とフィルムとの剥離を、成形後は勿論のこと、レトルト殺菌やその後の保存中においても防止するにある。

本発明の他の目的は、耐食性と形態保持性と易脱離性との組合せに優れた表面処理鋼箔-プラスチックフィルム積層材の深絞り成形容器を提供するにある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明によれば、厚さ $120\text{ }\mu$ 以下の表面処理鋼箔の両面に、接着力が $800\text{ g}/15\text{ mm}$ 巾以上で且つ弾性率が50乃至 $10000\text{ g}/\text{cm}$ の接着剤の層を介してプラスチックフィルムを積層して成る積層材を深絞り成形することにより、上記問題点が解消されることを見出した。

#### 作用

一般に、深絞り成形では、容器の底部にあたる部分での素材の変形は比較的小さいが、容器の側面下部から上部にかけて素材の流動が次第に増加し、上端部付近では極めて流動量が大きくなっている。表面処理鋼箔とプラスチックフィルムとの積

との組合せに対して示すものでなければならない。この接着力が上記下限値よりも低い場合には、深絞り成形そのものが困難となるか、或いは深絞り成形は可能であつても、プラスチックフィルム表面に残留する内部応力等によつて、成形後、レトルト殺菌後或いは保存中の何れかの段階で剥離するようになる。

一方、接着剤の弾性率も、表面処理鋼箔-プラスチックフィルム積層材の深絞り成形後の剥離傾向に重大な影響を与えることがわかつた。即ち、深絞り成形で生ずる容器側面部でのプラスチックフィルムの変形は大よそ容器軸方向への伸張と容器周方向への圧縮歪形であり、従つて容器表面のプラスチックフィルムはこれらの変形を緩和させようとする内部応力がある。接着剤の弾性率が本発明で規定した範囲よりも低い場合には、上述した内部応力に耐えることができず、表面処理鋼箔とプラスチックフィルムとの間で剥離を生ずるようになる。また、接着剤の弾性率が本発明で規定した範囲よりも高い場合には、成形中の塑性変形

の段階で、接着剤層中に破壊を生じ、やはり層間剥離の原因となる。本発明においては、接着剤層の弾性率を前述した範囲に選ぶことにより、成形中の塑性変形の段階での接着剤層の破壊を防止しながら、成形後のプラスチックフィルム表面に残留する内部応力に耐え、表面処理鋼箔とプラスチックフィルムとの層間剥離を有効に防止させ得ることになる。

本発明によれば、かように、深絞り成形容器においてプラスチックフィルムの表面処理鋼箔への密着性を高めることにより、錆の発生或いは孔食や内容物への鉄落出を完全に防止し得るものである。しかも表面処理鋼箔はアルミ箔に比して塩類に対する腐食性が大であることから、塩類を通常含有する多くの食品類に対する保存性の良好な密封包装容器であることが了解される。

更に、表面処理鋼箔は他の金属箔に比して剛性率が高いことから、形態保持性に優れた極薄容器となることもわかる。また用いる表面処理鋼箔は厚さが100 $\mu$ 以下であることから、軽微でしか

るものであり、これにより包装材料の耐食性や、ガスバリアー性を顕著に向上せしめ得る。また、鋼箔はアルミ箔に比して約2.5倍のヤング率を有し、比較的薄い厚みで十分な強度や形態保持性を得ることができる。更に、鋼箔はアルミ箔に比して比較的安価に入手でき、包装材料のコストを低減させることもできる。

この鋼箔は、10乃至120 $\mu$ mの厚み、特に30乃至100 $\mu$ mの厚みを有することも重要である。厚さが上記範囲未満では、ピンホール等の欠点のない箔を得ることが困難であり、各種ガス、水蒸気等に対する十分なバリアー性を得ることが困難である。また、上記範囲を越えると、最終容器が剛直になりすぎて、廃棄処理が困難となつたり、或いは経済性等の利点が失われる。

本発明においては、この鋼箔1に対して、表面処理層、特に金属メッキ層或いは更にその上にクロメート層から成る表面処理層を設けることが、耐腐食性及び有機樹脂被覆の密着性の点から極めて重要である。有機樹脂被覆は、内容物と鉄又は

も圧潰が容易であり、また焼却により完全な灰化(酸化鉄への酸化)も可能である等廃棄処理も容易である。

#### 発明の好適実施態様の説明

##### 積層材

本発明に用いる積層材の一例を示す第1図において、鋼箔の基体1の両面には表面処理層2a及び2bが設けられており、容器内表面となる側(図において下側)には必要により接着剤層3aを介して、熱可塑性樹脂フィルム内面層4が設けられている。また、容器外表面となる側には、やはり必要により接着剤層3bを介して、熱可塑性フィルム外面層5が設けられている。少なくとも樹脂フィルム内面層4、好適には両フィルム層4、5には、後に詳述する積層材の加工性の見地から無機フィラーが充填されていることが望ましい。

##### 表面処理鋼箔

本発明において、鋼箔を使用するのは、このものがアルミ箔に比して、食塩類を含有する内容物に対して孔食速度が著しく小さいという理由によ

鋼箔との直接的な接触を防止する上では有効であるとしても、該樹脂被覆は腐食性の強い内容物中に含まれる有機酸等からの水素イオンをかなり透過しやすく、また塩類に含まれるクロライドイオン等のアニオンも若干ながら透過するという性質を有している。このため、有機樹脂被覆と箔との界面では被覆の剥離が生じ易く、一旦このような剥離が生じると、この部分では錆の発生、鉄落出、孔食等の腐食が容易に進行するようになる。

本発明によれば、鋼箔上に金属メッキ層或いは更にクロメート層から成る表面処理層を設けることにより、この金属メッキ層が前述した腐食成分に対してバリアー層として作用し、更に有機樹脂被覆層との密着性を高めるように作用する。この際金属メッキ層上にクロメート層を設ける場合には、有機樹脂被覆層との密着性が一層向上する。

金属メッキ層としては、鉄よりも軟質でしかも鉄に対して防食効果を示す金属、例えばNi、Sn、Zn、Al等の金属が有利に使用される。これらの金属から成るメッキ層は、防食効果に優れている

のみならず、鋼箔を切断する際、このメッキ層金属がカットエッジ部に流動して、カットエッジ部を保護し、カットエッジ部からの錆の発生を抑制するという予想外且つ新規な作用効果を示す。このメッキ層を備えた鋼箔のカットエッジ部にメッキ層金属が流動して存在するという事実は、このカットエッジ部をX-線マイクロアナライザーで観察したとき、メッキ層金属が存在することにより確認される。

上記金属メッキ層は、一般に硬さがビツカース硬度HV 500以下、より好ましくはHV 400以下の金属が0.1乃至15g/m<sup>2</sup>、特に0.2乃至12g/m<sup>2</sup>の被覆量で存在するのがよい。即ち、硬さが上記範囲を超える金属では、鋼箔を切断する際めつき層金属がカットエッジ部に流動せず、カットエッジ部の錆発生防止効果は得られない。又金属メッキ被覆量が、上記範囲末端では腐食成分の遮断効果乃至は防食効果が不満足であり、特にカットエッジの錆発生防止効果が得られない。また、メッキ層を上記範囲を越えて設けることは、

した深絞り成形容器等の場合には、メッキ層が金属クロム層で、しかもその上にクロメート層を有するティン・フリー・スチール鋼箔であつてもよい。この金属クロム層は0.03乃至0.5g/m<sup>2</sup>、特に0.05乃至0.3g/m<sup>2</sup>の被覆量で存在するのがよい。

更に、金属メッキ層は、単一の金属層から成る場合のみに限られず、種類の異なる複数種の金属層から成ることもできる。例えば、下地メッキ層がニッケル等の前述した軟質金属層で、上地メッキ層が電解クロム酸処理により形成されたクロム金属層であつて、その上に更にクロム酸化物層を有するものであつてよい。

鋼箔としては、軟質のもの(ductile)も、硬質のもの(full hard)も使用される。前者のタイプのもは、冷圧延鋼板を焼鈍後、二次冷間圧延し、再度焼鈍し、必要により、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理の後処理の1種又は2種以上を行うことにより得られる。後者のタイプのもは、冷圧

経済的に不利であり、鋼箔を用いることの利点が相殺される。

腐食成分の遮断効果に特に優れているのはニッケルメッキ層であり、また入手が容易なメッキ鋼箔として錫メッキ箔、即ちブリキ箔を挙げることができる。このブリキ箔では、錫の被覆量が比較的小さい範囲、例えば0.5乃至10g/m<sup>2</sup>の範囲でも十分な耐食性と有機被膜の密着性が得られ、この場合、錫層は金属錫層として存在しても良いが、樹脂密着性の点では、Sn/Fe金属原子比が2乃至1の範囲内にある錫-鉄合金層の形で存在することが好ましい。

クロメート層としては、Crとしての被覆量が1乃至50mg/m<sup>2</sup>、特に3乃至35mg/m<sup>2</sup>の範囲内にある水和クロム酸化物を主体とするクロム酸化物層が挙げられる。このクロメート層は、前述したメッキ層上にそれ自体公知の化成処理及び/又は化学処理により形成できる。

本発明において、カットエッジ部での錆の発生が問題とならない用途、例えば端部をカール加工

延鋼板を焼鈍後二次冷間圧延し、必要により、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の後処理を行うことにより得られる。金属メッキ層を備えたフルハード型のものはまた、冷圧延鋼板を焼鈍した後、テンパー処理し、これに金属メッキを施した後、2次冷間圧延することによつても製造される。

軟質鋼箔、硬質鋼箔の機械的性質の一例を示すと次の通りである。

抗張力と伸びは、一般的には軟質鋼箔ではそれぞれ30~50Kg/cm<sup>2</sup>、15~35%、硬質鋼箔ではそれぞれ40~60Kg/cm<sup>2</sup>、1~15%の範囲にある。

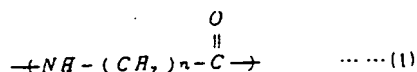
#### プラスチックフィルム

プラスチックフィルムとしては、フィルム成形が可能であり且つ鋼箔との積層材の形で深絞り成形が可能な任意の樹脂のフィルムが挙げられる。このような樹脂の適当な例は、これに限定されないが次の通りである。

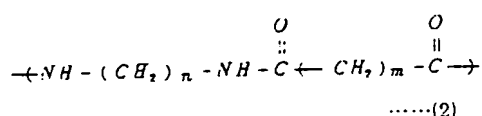
(a) ポリオレフィン類：ポリプロピレン、ポリ

エチレン、ポリブテン-1、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体(アイオノマー)。

(b) ポリアミド類：特に一般式



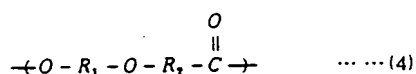
又は



式中  $n$  は3乃至13の数、 $m$  は4乃至11の数である

で表わされる反復単位から成るポリアミド類。

例えば、ポリ- $\omega$ -アミノカブロン酸、ポリ- $\omega$ -アミノヘプタン酸、ポリ- $\omega$ -アミノカプリル酸、ポリ- $\omega$ -アミノペラゴイン酸、ポリ- $\omega$ -アミノデカン酸、ポリ- $\omega$ -アミノウンデカン酸、ポリ- $\omega$ -アミノドデカン酸、ポリ- $\omega$ -アミノトリデカン酸、ポ

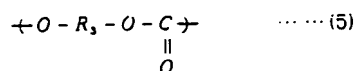


式中  $R_1$  は炭素数2乃至6のアルキレン基、 $R_2$  は炭素数2乃至24のアルキレン基又はアリーレン基である、

で表わされる反復単位から成るポリエステル。

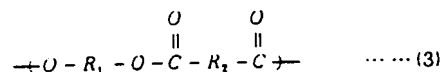
例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン/テトラメチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリテトラメチレン/エチレンテレフタレート、ポリエチレン/テトラメチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレン/オキシベンゾエート、或いはこれらのブレンド物。

(d) ポリカーボネート類：特に一般式



リヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリヘキサメチレンドデカミド、ポリヘキサメチレントリデカミド、ポリデカメチレンアジバミド、ポリデカメチレンセバカミド、ポリデカメチレンドデカミド、ポリデカメチレントリデカミド、ポリドデカメチレンアジバミド、ポリドデカメチレンセバカミド、ポリドデカメチレンドデカミド、ポリドデカメチレントリデカミド、ポリトリデカメチレンアジバミド、ポリトリデカメチレンセバカミド、ポリトリデカメチレンドデカミド、ポリトリデカメチレントリデカミド、ポリヘキサメチレンアゼラミド、ポリデカメチレンアゼラミド、ポリドデカメチレンアゼラミド、ポリトリデカメチレンアゼラミド或いはこれらのコポリアミド。

(c) ポリエステル類：特に一般式



或いは

式中  $R_1$  は炭素数8乃至15の炭化水素基、

で表わされるポリカーボネート。

例えば、ポリ-p-キシレングリコールビスカーボネート、ポリ-ジオキシジフエニルメタンカーボネート、ポリ-ジオキシジフエニルエタンカーボネート、ポリ-ジオキシジフエニル2,2-プロパンカーボネート、ポリ-ジオキシジフエニル1,1-エタンカーボネート。

(e) ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-スチレン-ブタジエン共重合体等の塩化ビニル樹脂。

(f) 塩化ビニリデン-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン-ビニルビリジン共重合体等の塩化ビニリデン樹脂。

(g) 高ニトリル含有量のアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体等のハイニトリル樹脂。

(A) ポリスチレン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体等。

熱可塑性樹脂フィルム層の厚みは一般に10乃至150 $\mu\text{m}$ 、特に30乃至100 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよく、この範囲よりも薄いと樹脂フィルムによる腐食に対する被覆効果が失われる傾向があり、またこの範囲よりも厚いと、絞り成形性が低下する。

少なくとも一方、特に両方の樹脂フィルム層に無機フィラー乃至顔料を含有せしめることが、積層材の深絞り成形性を向上させるために望ましい。

鋼箔は鋼板と比べ厚みが著しく薄いため、絞り加工性、成形性が悪く、絞り加工時にシワが発生したり、箔が切断して容器が成形できない等の問題がある。この欠点は、鋼箔の耐食性や耐錆性を向上させる目的で比較的厚みの厚い有機樹脂被覆を施すとより顕著になる。

鋼箔上に無機フィラー充填フィルム層を設けることにより、絞り成形性が著しく向上し、シワの発生、耳切れ等のトラブルが解消されると共に、

更に、前述した無機フィラーを有する被覆を用いることにより、腐食性成分の鋼箔の腐食傾向が著しく抑制され、例えば水素発生が著しく抑制されて容器としてのシエルフライフがかなり延長されると共に、長期保存中に鋼箔に錆が発生した場合にもこの錆が隠蔽されて外観的特性が長期にわたって良好に維持され、商品価値を高めることができる。

無機フィラーとしては、ルチル型又はアナターゼ型の二酸化チタン、亜鉛華、グロスホワイト等の無機白色顔料；バライト、沈降性硫酸バライト、炭酸カルシウム、石膏、沈降性シリカ、エアロジル、タルク、焼成或いは未焼成クレイ、炭酸バリウム、アルミナホワイト、合成乃至天然のマイカ、合成ケイ酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の白色体質顔料；カーボンブラック、マグネタイト等の黒色顔料；ベンガラ等の赤色顔料；シエナ等の黄色顔料；群青、コバルト青等の青色顔料を挙げることができるが、本発明に使用し得る無機フィラーは上に例示したものに限定さ

限界絞り比を著しく向上させることができる。

絞り比 $R$ とは、絞り成形に付される素材の径を $D$ 、使用されるポンチの径(容器の底部の径)を $d$ としたとき式 $R = D/d$ で表われ、この値を大きくしていくと破断のため絞り成形が不可能となる。成形可能な $R$ の最大値を限界絞り比と称し、この値が大きい程深絞りが可能であることを意味する。

鋼箔は、厚み効果により鋼板より著しく絞り加工性、成形性は劣っている。これは、絞り加工時にシワが発生するためでありシワ発生防止のために、シワ押え力を上げて有機被覆を介しては、箔面までシワ押え力が十分伝わらないことが原因である。又、シワ押え力を上げ過ぎれば、鋼箔は強度が小さいため破断して容器成形ができないことになる。

有機樹脂被覆中の無機フィラーは、有機樹脂被覆自体を硬くするため、シワ押え力が箔まで効率よく伝わることにより、シワのない深絞り容器を成形できると考えられる。

れない。

これらの無機フィラーは、樹脂中への分散が容易に且つ一様に行われるように、その平均粒径が0.05乃至20 $\mu\text{m}$ の範囲にあるのがよく、また絞り成形性の点では、比重が2.0乃至9.0の範囲にあるのが望ましい。更に、隠蔽性やバリエーションの点では、JIS K-5101による隠蔽力が50 $\text{cm}^2/\text{g}$ 以上であることが望ましい。

この目的に特に適した無機フィラーとしては、二酸化チタン、特にルチル型二酸化チタンを挙げることができる。この二酸化チタンは腐食性成分による鋼箔等の腐食に対して種々の顔料の内でも防食効果が大であり、しかも隠蔽力においても優れており、包装容器を永続的に白色に維持することが可能となる。

樹脂に対する無機フィラーの充填量は、フィルムの厚み等によつても幾分相違するが、樹脂当り2乃至50重量%、特に5乃至30重量%の範囲とするのがよい。充填量が上記範囲よりも低いと、フィルム層の剛性を向上させてシワ発生を抑制す

るという効果が不満足となり、耐腐食性や隠蔽効果も不満なものとなり易い。一方上記範囲よりも多いと、フィルム of 性質が脆くなり、絞り成形に際してフィルムにピンホール、クラック或いは破れや剝離等が発生し易い。

#### 接着剤

本発明に用いる接着剤は前述した特性を有するものである。用い得る接着剤の種類はプラスチックフィルムの種類にも依存し、また接着剤樹脂そのものの特性にも依存する。

本発明のこの目的に適した接着剤としては、イソシアネート系接着剤、エポキシ系接着剤を挙げることができ、就中ポリエステル-ウレタン接着剤、ポリエステル-エポキシ-ウレタン接着剤を挙げることができる。

ポリエステル-ウレタン接着剤としては、水酸基末端ポリエステルとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート末端ポリエステルウレタンを水或いは多価アルコールを架橋剤として架橋したものや、多価アルコール、多価カルボ

ン酸及びジイソシアネートを反応させて得られる水酸基末端ポリエステルウレタンをジイソシアネートを架橋剤として架橋したものが挙げられる。後者のものが特に適している。

ポリエステルを構成する多価カルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、デカンカルボン酸等が、多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、ネオペンタングリコール、エリスリトール、ソルビトール、マンニトール等が、またジイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

このタイプのポリエステルウレタン接着剤は、ウレタン基の存在により鋼箔とプラスチックフィルムとに強い接着結合、一般に  $1.4 \sim 1.8 \text{ kg}/15 \text{ mm}$  の接着力を与えると共に、ジイソシアネートにより導入される硬いセグメントと、ポリエステルにより導入される軟いセグメントとが主鎖中に存

在することにより、前述した範囲の弾性率、特に  $4000 \sim 9000 \text{ kg}/\text{cm}$  の弾性率を与える。

ポリエステル-エポキシ-ウレタン接着剤としては、水酸基末端ポリエステル、エポキシ樹脂及びジイソシアネート架橋剤を含む組成物から成るもので、水酸基末端ポリエステルを構成する多価カルボン酸、多価アルコールやジイソシアネートとしては前に例示したものが使用される。エポキシ樹脂としてはビスフェノール A とエピクロロヒドリンとを反応させて得られるエポキシ樹脂が使用される。

ポリエステル-エポキシ-ウレタン接着剤もウレタン基の存在により、前述したポリエステルウレタン接着剤と同様な接着力を示し、その弾性率は  $1020 \sim 5100 \text{ kg}/\text{cm}$  の値を示す。

鋼箔とプラスチックフィルムとの積層接着は、鋼箔或いはフィルム表面に、上記接着剤の有機溶媒溶液を塗布し、溶媒を蒸発させ後兩者を圧着させることにより行うことができる。接着剤の塗布量は  $4.0$  乃至  $8.0 \text{ g}/\text{m}^2$  の範囲が好適である。

#### 絞り成形

本発明による深絞り成形は、上述した積層材を素材として用いることにより容易に行うことができる。即ち、深絞り成形法を説明するための第 2 図において、前述した積層材を所定の寸法及び形状に剪断して得られる素材 10 を、しわ押え 11 で押えた状態で、相対的に軸方向運動可能なポンチ 12 とダイス 13 との間でプレス加工に付し、有底の無縫目カップの形に成形する。

本発明によれば、前記特定の接着剤を用いることにより、層間剝離を防止しながら深絞り成形が可能であり、一段の成形操作で、前記式  $R = D/d$  で定義される絞り比を高い範囲とし得ることが顕著な特徴であり、通常  $1.5 \sim 2.0$  程度の限界絞り比を  $2.4$  程度まで高めることができる。一般には、一段の絞り成形操作で十分であるが、所望によつては二段或いはそれ以上の多段絞り操作を行つてよい。

絞り成形に際して、ポンチ 12 としては通常金属材料ポンチを使用することができるが、第 3 図



に示すような金属の芯14とこれを包囲するゴムの作用側壁部15から構成されたポンチ12'(特許第1130414号)を使用すれば、シワの発生を一層抑制することができる。

本発明による深絞り成形容器の一例を示す第4図において、この容器20は底部21と底部に対して垂直乃至上向きに末広がりになる側壁部22と該側壁部の上端に設けられたフランジ部23とから成っている。このフランジ部23の外側にはカットエッジ24が存在するが、既に述べたように、メッキ金属層で鋼箔が被覆されることにより、錆の発生が抑制される。また、鋼箔ではそのカットエッジが鋭利な刃物となり、これに触れると指等の損傷を容易に生じ易いが、本発明によれば前述した厚みの樹脂被覆層を設けることにより、上述した危険性が完全に解消され、鋼箔を用いた包装材料の安全性を確立することが可能となつたものである。

本発明による深絞り成形容器の他の例を示す第5図において、この容器は、第4図のものと同様

に、底部21、側壁部22及びフランジ部23とから形成されているが、フランジ部23の最外縁には積層材を丸めることにより形成されたカール部25が設けられている。

これらの容器の底部形状は、円形、楕円形、正方形、矩形、六角形、八角形等の任意の形状とし得ることが理解されるべきである。

また、内面材樹脂をヒートシール可能な樹脂フィルムとすることで、蓋材との間にヒートシールによる密封を容易に行い得ることが理解されるべきである。

本発明を次の例で説明する。

各実施例、比較例を通じ試験は次の要領によつて行なつた。

#### (1) 側定法

##### (1)-1 接着力

積層材を巾15mm×長さ約100~150mmに切断し、積層材の一端を少し剥し試料片とした。試料は90°の角度で剥されていくように7ピールの形にセットして、万能引張試験機で

剥離速度300mm/minでその剥離力を測定した。

##### (1)-2 弾性率

試料(接着剤)をテフロン板上に塗布し、真空乾燥器中でエージングさせて試料を作成した。側定は東洋ポールドウイン製のRHEOVIBRON DDV-III-BA型で、試料寸法長さ3cm、幅0.4cm、厚さ0.01~0.03cm、測定温度範囲-80℃~80℃、昇温スピード3℃/min、印字インターバル4℃、測定周波数110Hzにて測定した。

#### (2) 深絞り成形容器

第5図で示した様に、口径65mm、底径66mm、高さ40mmの円筒状のフランジ付深絞りカップを成形した。

#### (3) 内外面状態

容器成形後、及び内容物を充填しレトルト殺菌後、更に37℃で6ヶ月貯蔵後、プラスチックフィルムの被覆状態、表面処理鋼箔の腐食状況を観察した。

#### (4) 水素発生量

試験(3)の貯蔵後の容器について開封の際、容器のヘッドスペース中の気体を水上捕集し、気体中の水素量を常法によりガス・クロマトグラフィーで分析した。水素量は、容器内面の腐食量とほぼ正比例する。

#### 実施例 1

ポリエステルウレタン接着剤(a)を、厚さ75μの鋼箔の両面に電解クロム酸処理浴(無水クロム酸60g/L、硫酸0.2g/L、ケイ弗化ソーダ0.2g/Lの水溶液)中で陰極電解し、厚み0.1g/m<sup>2</sup>の金属クロムと15mg/m<sup>2</sup>のクロメート層の表面処理層を設けた後に、塗布量が5~6g/m<sup>2</sup>になる様塗布し、容器の内面側になる側に、ルチル型二酸化チタン10wt%充填した厚さ70μのコロナ放電処理を施したポリプロピレンフィルム、外面側には厚さ40μの同様なポリプロピレンフィルムをラミネートした。

こうして得た素材を50℃で5日間放置して接着剤を硬化させた。この積層体の接着力は1.4~

1.8 Kg/15 mm巾で、この接着剤の弾性率は7140 Kg/cm<sup>2</sup>、25℃である。この素材を、第5図要領(2)に示した容器に成形して、要領(3)、(4)の評価を行なった。

深絞り成形容器の素材として、厚さ40 μの銅箔の両面に、ワット浴(硫酸ニッケル240 g/L、塩化ニッケル45 g/L、ほう酸30 g/Lの水溶液)中でニッケルを厚み2.0 g/m<sup>2</sup>めつきし、次に上記の電解クロム酸処理浴中で陰極電解し、厚み0.05 g/m<sup>2</sup>の金属クロムと15 mg/m<sup>2</sup>のクロメート層の表面処理を設けた後、片面にはエポキシ・フェノール系の塗料を厚さ5 μになるように、塗装焼付し、他面には厚さ50 μのポリプロピレンフィルムを200℃で熔融している厚さ10 μの無水マレイン酸変性ポリプロピレンにより熱接着し、冷却ロールで3秒間冷却して素材を作成した。こうして得た素材を直径75 mmの円状に打ち抜いてヒートシール蓋を作成した。

次に深絞り成形容器に、ツナ・ドレッシングを充填し蓋をヒートシールした後、116℃で

示す。

#### 比較例 4.

エポキシポリアミド接着剤(g)を、実施例1と同様にして試験、評価した。結果を表-1に示す。

実施例1～3、比較例1～4から、耐食性、と形態保持と易腐棄性に優れた深絞り成形容器であるためには、接着力が800 g/15 mm巾以上で且つ弾性率が50～10000 Kg/cm<sup>2</sup>の接着剤を用いることが必要であることが判る。

40分間のレトルト殺菌処理を行なった。評価結果を表-1に示す。

#### 実施例 2.

ポリエステルエポキシウレタン接着剤(b)を、実施例1と同様にして試験、評価した。結果を表-1に示す。

#### 実施例 3.

ポリウレタンポリオール接着剤(c)を、実施例1と同様にして試験、評価した。結果を表-1に示す。

#### 比較例 1.

クロロブレン系接着剤(d)を、実施例1と同様にして試験、評価した。結果を表-1に示す。

#### 比較例 2.

ポリエーテルポリウレタン接着剤(e)を、実施例1と同様にして試験、評価した。結果を表-1に示す。

#### 比較例 3.

ポリエステルポリウレタン接着剤(f)を、実施例1と同様にして試験、評価した。結果を表-1に

表 1

	接 着 剤	接 着 力 ( $\text{g}/15\text{cm}$ )	弾性率 ( $\text{Kg}/\text{cm}$ )	深絞り成形評価 (内外面外観評価)	容器のレトルト殺菌及び耐腐食性評価		
					殺菌後外観評価	37℃-6ヶ月後外観評価	水素発生量(ml)
実施例 1	ポリエステルウレタン接着剤(a)	1400 ~1800	7140	正 常	正 常	正 常	0.001
実施例 2	ポリエステルエポキシウレタン接着剤(b)	1400 ~1800	2550	正 常	正 常	正 常	0.001
実施例 3	ポリウレタンポリオール接着剤(c)	900 ~1100	1020	正 常	正 常	正 常	0.01
比較例 1	クロロブレン系接着剤(d)	850 ~1000	45	フランジ部から側壁部で剥離発生			
比較例 2	ポリエーテルポリウレタン接着剤(e)	500 ~600	2040	正 常	フランジ部から側壁部の一部剥離		
比較例 3	ポリエステルポリウレタン接着剤(f)	650 ~700	1530	正 常	正 常	内面側フィルム剥離	0.8
比較例 4	エポキシポリアミド接着剤(g)	950 ~1100	15000	正 常	正 常	フランジ部から側壁部の一部にブリスト発生	0.7

## 4. [ 図面の簡単な説明 ]

第 1 図は、本発明に用いる積層材の断面図、

第 2 図は、深絞り成形法を説明する断面図、

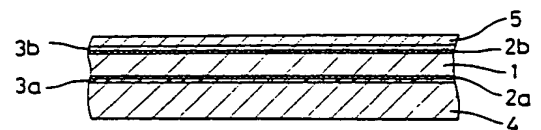
第 3 図は、成形用ポンチの断面図、

第 4 図は、本発明による深絞り成形容器の一例を示す図、

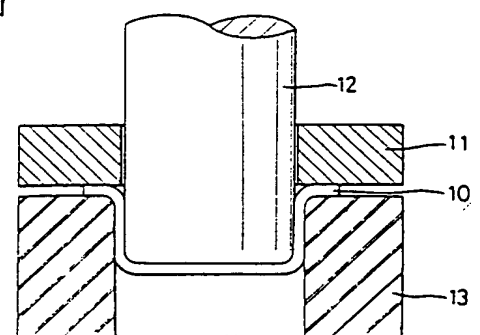
第 5 図は、本発明による深絞り成形容器の一例を示す図である。

1 は鋼箔の基体、2 a 及び 2 b は表面処理層、3 a 及び 3 b は接着剤層、4 は内面熱可塑性樹脂フィルム、5 は外面熱可塑性樹脂フィルム、10 は積層材、11 はしわ押え、12 はポンチ、13 はダイス、14 はポンチの金属芯、15 はゴム、20 は容器全体、21 は容器底部、22 は側壁部、23 はフランジ部、24 はカッタニツジ、25 はカール部を示す。

第 1 図



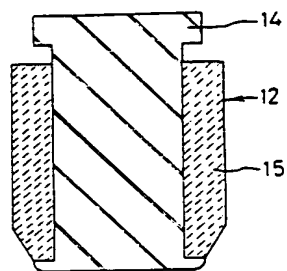
第 2 図



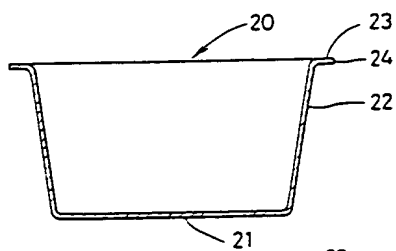
特許出願人 岸 本 昭

代理人 弁護士 鈴木 邦 男

第 3 図



第 4 図



第 5 図

